

# LAMINATED POLYESTER FILM FOR CAPACITOR

**Patent number:** JP10244646  
**Publication date:** 1998-09-14  
**Inventor:** SATO YOSHIKI; MEGURO YOSHIO  
**Applicant:** DIAFOIL CO LTD  
**Classification:**  
- international: *B32B7/02; B32B27/36; C08J7/00; C08J7/04; H01G4/18; H01G4/20; B32B7/02; B32B27/36; C08J7/00; H01G4/018; H01G4/14; (IPC1-7): C08J7/00; B32B27/36; B29D9/00; B32B7/02; C08J7/04; H01G4/18; H01G4/20; B29K503/04; B29L7/00; B29L9/00*  
- european:  
**Application number:** JP19970053023 19970307  
**Priority number(s):** JP19970053023 19970307

Report a data error here

## Abstract of JP10244646

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a film which shows high dielectric strength and heat dimensional stability and outstanding adhesion with a vacuum-deposited metal layer. **SOLUTION:** This laminated polyester film for a capacitor comprises an A layer which originates from polyester (A) with a higher specific resistance at a melting time than the specific resistance of polyester B at the melting time and shows the specific resistance of  $1.0 \times 10^{<8>} \Omega \cdot \text{cm}$  or more, formed on both faces of a B layer originating from polyester (B) with a particulate content of 2.0wt.% or less and the specific resistance of not more than  $2.0 \times 10^{<9>} \Omega \cdot \text{cm}$  at a melting time. In this case, the thickness of the B layer should account for 30% or higher of the overall thickness of the film.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-244646

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月14日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
B 3 2 B 27/36		B 3 2 B 27/36
B 2 9 D 9/00		B 2 9 D 9/00
B 3 2 B 7/02	1 0 4	B 3 2 B 7/02 1 0 4
C 0 8 J 7/04	C F D	C 0 8 J 7/04 C F D E
H 0 1 G 4/18	3 3 0	H 0 1 G 4/18 3 3 0 Z
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願平9-53023

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月7日

(71) 出願人 000108856

ダイアホイルヘキスト株式会社  
東京都港区芝四丁目2番3号

(72) 発明者 佐藤 嘉記

滋賀県坂田郡山東町井之口 347番地 ダ  
イアホイルヘキスト株式会社中央研究所内

(72) 発明者 目黒 義男

滋賀県坂田郡山東町井之口 347番地 ダ  
イアホイルヘキスト株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 コンデンサ用積層ポリエステルフィルム

(57) 【要約】

【課題】 耐電圧、熱寸法安定性および蒸着金属層との密着性に優れたフィルムを提供する。

【解決手段】 粒子の含有量が2.0重量%以下でかつ溶融時の比抵抗が $2.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満であるポリエステル(B)由来のB層の両面に、溶融時の比抵抗がポリエステル(B)の溶融時比抵抗よりも高く、かつ $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であるポリエステル(A)由来のA層を有する積層ポリエステルフィルムであって、B層の厚みがフィルム全厚みの30%以上を占めることを特徴とするコンデンサ用積層ポリエステルフィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 粒子の含有量が 2.0 重量%以下でかつ溶融時の比抵抗が  $2.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  未満であるポリエステル (B) 由来の B 層の両面に、溶融時の比抵抗がポリエステル (B) の溶融時比抵抗よりも高く、かつ  $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  以上であるポリエステル (A) 由来の A 層を有する積層ポリエステルフィルムであって、B 層の厚みがフィルム全厚みの 30% 以上を占めることを特徴とするコンデンサ用積層ポリエステルフィルム。

【請求項 2】 少なくとも片面に、水溶性または水分散性樹脂からなる厚み  $0.005 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$  の塗布層を有することを特徴とする請求項 1 記載のコンデンサ用積層ポリエステルフィルム。

【請求項 3】 フィルムの長手方向の熱収縮応力が下記式①および②を同時に満足することを特徴とする請求項 1 または 2 記載のコンデンサ用積層ポリエステルフィルム。

【数 1】  $S150 < 120 \text{ g/mm}^2 \dots\dots\dots ①$

$S_{\text{max}} < 500 \text{ g/mm}^2 \dots\dots\dots ②$

(上記式中、S150 は、150℃におけるフィルムの単位断面積あたりの収縮応力値、 $S_{\text{max}}$  は、150℃以上フィルムの融点以下の温度範囲内での収縮応力値の最大値を示す)

【請求項 4】 B 層を形成するポリエステルとして、リサイクル原料を 30 重量%以上配合することを特徴とする、請求項 1～3 のいずれかに記載のフィルムの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、コンデンサ用積層ポリエステルフィルムに関する。詳しくは、本発明は、耐電圧特性、熱寸法安定性に優れるフィルムを、低コストで生産できるフィルムであって、コンデンサ誘電体を使用したときに高度な電気特性を与える、積層ポリエステルフィルムに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリエステルフィルムは、優れた機械的性質、耐熱性、電気的特性有することから、磁気テープ用、包装用、製版用等の産業用資材として広く用いられている。中でもコンデンサ用に関しては、電気機器の小型化に伴い、小型化が可能なポリエステルフィルムから製造されたコンデンサの需要が急増している。

【0003】 特に近年は電子機器等の発達に伴い、かかるコンデンサ用ポリエステルフィルムの高特性化が求められている。その高特性化の要求項目の一つとして、耐電圧特性が挙げられる。コンデンサ用フィルムは、高度な電気絶縁特性を必要とするが、通常  $15 \mu\text{m}$  以下の薄いフィルムとして用いられるため、粗大な異物がフィルム中に存在したり、フィルムに傷があったりすると、絶

縁欠陥となってコンデンサ特性の大きな低下を招いてしまう。このため、コンデンサ用フィルムの原料として用いられるポリエステルは、かかる問題のない範囲に限られているため、生産性、コストの点が犠牲になっているのが現状である。

【0004】 一方、ポリエステルフィルム製造時に厚みムラを小さくし、かつ生産速度を高めるために、通常、溶融シートを冷却固化させる工程で静電印可密着法を用いる。かかる冷却方法の効果を良好にするために、ポリエステルの溶融時の比抵抗を低くすることが有効であることが知られており、そのためにポリエステル中に金属成分を含有させる等の方法が用いられている。しかしながら、コンデンサ用フィルムにおいては、得られるフィルムの絶縁抵抗を高くするために、溶融時の比抵抗を高くすることが必要となり、上記した方法を用いることは出来ない。生産性と絶縁抵抗特性とを同時に高度に満足する方法が望まれていた。

【0005】 一方、コンデンサの使用量増加に伴い、コスト低減の要求も一段と強くなり、原料として使用できる範囲を広くする必要性が一層高くなっている。具体的には、リサイクルの原料を使用することが必須となってきたが、かかる原料は不純物の含有量が多く、それが原因で耐電圧特性の低下が起こるという問題が生じてしまう。

【0006】 これらのほかにもフィルムに必要な特性があり、例えば耐熱性、耐湿性に代表される長期の信頼性がある。すなわち、金属蒸着ポリエステルフィルムは、基材フィルムと蒸着金属との接着性、特に高温高湿環境下での接着性、いわゆる耐湿熱接着性が悪いという欠点を有している。このためコンデンサを高温高湿下に置くと、基材フィルムと蒸着金属との界面で透湿し、コンデンサの静電容量が経時的に低下する等の問題があり、長期安定性の点で、かかる耐湿熱特性改良が求められている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、耐電圧、熱寸法安定性および蒸着金属層との密着性に優れるフィルムを提供することを課題とするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、溶融時の比抵抗が特定の範囲であるポリエステルからなる積層フィルムであって、フィルムの厚みが特定の要件を満足する場合に、低コストで生産でき、かつコンデンサ誘電体として用いた場合、優れた特性を有することを見だし、本発明を完成するに至った。

【0009】 すなわち、本発明の要旨は、粒子の含有量が 2.0 重量%以下でかつ溶融時の比抵抗が  $2.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  未満であるポリエステル (B) 由来の B 層の両面に、溶融時の比抵抗がポリエステル (B) の溶融時

比抵抗よりも高く、かつ  $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  以上であるポリエステル (A) 由来の A 層を有する積層ポリエステルフィルムであって、B 層の厚みがフィルム全厚みの 30% 以上を占めることを特徴とするコンデンサ用積層ポリエステルフィルムに存する。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のフィルムを構成するポリエステルとは、芳香族ジカルボン酸またはそのエステルとグリコールとを主たる出発原料として得られるポリエステルであり、繰返し構造単位の 80% 以上がエチレンテレフタレート単位またはエチレン-2,6-ナフタレート単位を有するポリエステルを指す。そして、上記の範囲を逸脱しない条件下であれば、他の第三成分を含有していてもよい。

【0011】芳香族ジカルボン酸成分としては、例えば、テレフタル酸および 2,6-ナフタレンジカルボン酸以外に、例えば、イソフタル酸、フタル酸、アジピン酸、セバシン酸、オキシカルボン酸（例えば、p-オキシエトキシ安息香酸等）等を用いることができる。グリコール成分としては、エチレングリコール以外に、例えば、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール等の一種または二種以上を用いることができる。

【0012】本発明においては、A 層、B 層ともに主としてポリエステルからなるが、それぞれのポリマー組成は同じであっても、異なってもよい、例えば、B 層をポリエチレンテレフタレートとし、A 層を、何らかの共重合成分を含有する共重合ポリエチレンテレフタレートあるいはその混合物としてもよい。本発明のポリエステルフィルムは、フィルム製造時のキズの発生防止や、フィルムに滑り性を与えて取扱い性を向上する目的で、ポリエステルの粒子を含有させ、フィルム表面に適度な突起を形成させる。かかる粒子の例としては、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、シリカ、カオリン、タルク、二酸化チタン、アルミナ、硫酸バリウム、フッ化カルシウム、フッ化リチウム、ゼオライト、硫化モリブデン等の無機粒子、架橋高分子粒子、シュウ酸カルシウム等の有機粒子、およびポリエステル重合時に生成させる析出粒子を挙げることができる。

【0013】B 層中の粒子の含有量は、B 層を形成するポリエステルに対して 2.0 重量% 以下であり、好ましくは 1.0 重量% 以下、さらに好ましくは 0.5 重量% 以下である。粒子含有量が 2.0 重量% を超えると、フィルムの絶縁特性が悪化し、コンデンサとしたときに耐電圧特性が低下するため好ましくない。また、B 層中の粒子の平均粒径は、好ましくは  $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは  $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$  である。粒子の粒径が大きくなると、フィルムの絶縁特性が悪化する問題が発生し、平均粒径が  $5 \mu\text{m}$  を超えると絶縁特性が悪化する傾

向がある。B 層中の粒子含有量の下限はなく、粒子を含有しない層であってもよいが、再生原料を配合するため、粒子が含有されることがあり、下限は通常 0.001 重量% 程度である。

【0014】一方、A 層にも粒子を含有させることが好ましく、含有させる粒子の平均粒径は、好ましくは  $0.01 \sim 3 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは  $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$  の範囲であって、B 層中の粒子の平均粒径より大きくないことが望ましい。含有量は A 層を構成するポリエステルに対し、好ましくは 0.01 ~ 5 重量%、さらに好ましくは 0.1 ~ 3 重量%、特に好ましくは 0.2 ~ 2 重量% である。また、A 層中の粒子の A 層ポリエステルに対する含有量は、B 層中の粒子の B 層ポリエステルに対する含有量よりも多いことが好ましい。A 層中の粒子が大きすぎたり含有量が多すぎる場合は、粗面化により絶縁性が低下したり、粒子がフィルム表面から脱落して絶縁欠陥の原因となる等の問題が生ずることがある。一方、粒子が小さすぎたり量が不足する場合は、滑り性の改良が不十分となる傾向があり、フィルム表面に傷が発生し、やはり絶縁欠陥発生の原因となることがある。

【0015】これらの粒子は各層に 2 種類以上配合してもよく、同種の粒子で粒径の異なるものを配合してもよい。いずれにしても、各層に含有する粒子全体の平均粒径、および合計の含有量が上記した範囲を満足することが好ましい。A 層の厚みは通常  $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$  の範囲である。一方、B 層の厚みは、フィルム全厚みの 30% 以上、好ましくは 40% 以上、さらに好ましくは 50% 以上である。B 層の厚みが 30% 未満の場合は、コスト低減の効果が低下すること、フィルム製造時、静電印可冷却の効果が得られ難くなるため、生産性が低下する。

【0016】本発明においては、A 層を構成するポリエステルの極限粘度が、B 層を構成するポリエステルの極限粘度よりも高いことが好ましい。本発明のフィルムの絶縁特性改良効果は、かかる要件が達成された場合に高度に実現できる。特に A 層のポリエステルの極限粘度は 0.60 以上、好ましくは 0.62 以上である場合に高度な絶縁特性が達成される。

【0017】また、B 層が、熔融時の比抵抗が  $1.2 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  以下、好ましくは  $1.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  未満、さらに好ましくは  $7.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  未満であるポリエステル由来のものである場合に、フィルム製造時の熔融ポリマーシートを冷却固化する工程で、静電印加冷却法を用いることによる、厚み均一性向上効果が十分に得られるようになる。一方、A 層は、熔融時の比抵抗が B 層のそれよりも高いポリエステル由来のものであることが必要である。A 層の熔融時の比抵抗が低い場合は、フィルムの絶縁抵抗特性が不十分になり、得られるコンデンサの耐電圧特性が悪化する。また、A 層は、熔融時の比抵抗が  $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  以上、さ

らに好ましくは $5.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、特に好ましくは $1.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であるポリエステル由来のものである。また、フィルムの耐電圧特性を著しく悪化させないようにするため、B層は、熔融時の比抵抗が $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、さらには $2.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、特に $5.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であるポリエステル由来のものであることが望ましい。

【0018】近年、フィルムのコスト低減の要求が強くなっているため、B層の原料として30重量%以上をリサイクル原料とすることが特に有効である。かかるリサイクル原料は、本発明のフィルム自身のリサイクル原料であってもよく、他の製品から得たりサイクル原料であってもよい。かかるリサイクル原料は、熔融時の比抵抗が高くなかったり、少量の異物を含有してフィルムの電気的特性を低下させることがあるため、A層に含有させないことが好ましく、また、B層においても含有量は80重量%以下とすることが好ましい。

【0019】本発明においては、上記した突起形成剤以外の添加剤として、必要に応じて、帯電防止剤、安定剤、潤滑剤、架橋剤、ブロッキング防止剤、酸化防止剤、着色剤、光線遮断剤、紫外線吸収剤などを、コンデンサ特性を悪化させない範囲内でB層またはA層または両層に含有していてもよい。

【0020】本発明のフィルムは、蒸着金属との接着性を高めるため、少なくとも一方のフィルム表面に塗布層を設けることが好ましい。塗布層を構成する塗布剤の例として、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリスチレン系、ポリアクリレート系、ポリカーボネート系、ポリアリレート系、ポリ塩化ビニル系、ポリ塩化ビニリデン系、ポリビニルブチラル系、ポリビニルアルコール系、ポリウレタン系などの樹脂およびこれらの樹脂の共重合体や混合体などを挙げることができる。これらの中で好ましい塗布剤樹脂はポリエステル系樹脂、ポリアクリレート系樹脂、ポリウレタン系樹脂であり、最も好ましくはポリウレタン系樹脂である。ポリウレタン系樹脂を好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは50重量%以上含有する塗布剤を用いた場合、極めて高度な接着性と長期耐湿熱安定性を得ることができる。

【0021】本発明において塗布剤として用いる樹脂は、安全衛生上、水を媒体とする塗布剤であることが望ましいが、本発明の要旨を越えない範囲内で、水溶性または水分散性樹脂の助剤として有機溶剤を含有していてもよい。水を媒体とする場合は、界面活性剤などによって強制分散化した塗布剤であってもよいが、好ましくはポリエーテル類のような親水性のノニオン成分や、四級アンモニウム塩のようなカチオン性基を有する自己分散型塗布剤であり、さらに好ましくは、アニオン性基を有する水溶性または水分散性の塗布剤である。アニオン性基を有する水溶性または水分散性の塗布剤とは、アニオン性基を有する化合物を共重合やグラフトなどにより樹

脂に結合させたものであり、スルホン酸、カルボン酸、リン酸およびそれらの塩等から、適宜選択される。アニオン性基を有する水溶性または水分散性の塗布剤のアニオン性基の量は、0.05~10重量%の範囲が好ましい。アニオン性基量が0.05重量%未満では、樹脂の水溶性あるいは水分散性が劣ることがあり、アニオン性基量が10重量%を超えると、塗布後の下塗り層の耐水性が劣ったり、吸湿してフィルムが相互に固着したり、耐湿熱接着性を低下させたりすることがある。

【0022】また、本発明における塗布剤には、塗布層の固着性（ブロッキング性）、耐水性、耐溶剤性、機械的強度の改良のために架橋剤としてメチロール化あるいはアルキロール化した尿素系、メラミン系、グアナミン系、アクリルアミド系、ポリアミド系等の化合物、エポキシ系化合物、アジリジン化合物、ブロックポリイソシアネート、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、ジルコニウム系カップリング剤、過酸化化合物、熱および光反応性のビニル化合物や感光性樹脂などを含有してもよい。

【0023】また、固着性や滑り性改良のために、塗布層中に無機系微粒子としてシリカ、シリカゾル、アルミナ、アルミナゾル、ジルコニウムゾル、カオリン、タルク、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、酸化チタン、硫酸バリウム、カーボンブラック、硫化モリブデン、酸化アンチモンゾルなどを、有機系微粒子としてポリスチレン、ポリエチレン、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリル酸エステル、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂などを含有していてもよい。さらに、必要に応じて消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、帯電防止剤、有機系潤滑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、発泡剤、染料、顔料などを含有していてもよい。

【0024】上述の塗布液をポリエステルフィルムに塗布するには、公知の方法が用いられ、フィルム製造工程内で塗布してもよいし、フィルム製造後に塗布してもよい。特に塗布厚みの均一性や、生産効率の点で、フィルム製造工程内で塗布する方法が好ましい。フィルム製造工程内で塗布する方法としては、ポリエステル未延伸フィルムに塗布液を塗布し、逐次あるいは同時に二軸延伸する方法、一軸延伸されたポリエステルフィルムに塗布し、さらに先の一軸延伸方向と直角の方向に延伸する方法、あるいは二軸延伸ポリエステルフィルムに塗布し、さらに横および/または縦方向に延伸する方法などがある。

【0025】塗布層の厚さは0.005~0.5 $\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、さらに好ましくは0.01~0.3 $\mu\text{m}$ の範囲、特に好ましくは0.03~0.1 $\mu\text{m}$ の範囲である。塗布層の厚さは、コンデンサ小型化の要請からも薄くすることが好ましい。特に塗布層厚みが0.5 $\mu\text{m}$ を超えると電気的特性を悪化させることがある。一方、塗布層の厚みが0.005 $\mu\text{m}$ 未満の場合には、塗

布ムラや塗布ヌケが生じやすくなる傾向がある。

【0026】本発明のフィルムは、さらに収縮特性が特定条件を満足することが好ましく、具体的には、フィルムの長手方向の収縮応力が以下の式を満足する場合、優れた特性を得ることができる。

【0027】

【数2】 $S150 < 120 \text{ g/mm}^2$  ……①

$S_{\text{max}} < 500 \text{ g/mm}^2$  ……②

(上記式中、 $S150$ は、 $150^\circ\text{C}$ におけるフィルムの単位断面積あたりの収縮応力値、 $S_{\text{max}}$ は、 $150^\circ\text{C}$ 以上フィルムの融点以下の温度範囲内での収縮応力値の最大値を示す)

【0028】 $S150$ が $120 \text{ g/mm}^2$  以上の場合、フィルムの寸法安定性が劣る傾向があり、コンデンサ誘電体とした時に電気特性が悪化することがある。 $S150$ は、好ましくは $100 \text{ g/mm}^2$  未満、さらに好ましくは $70 \text{ g/mm}^2$  未満である。また、収縮応力値は $150^\circ\text{C}$ 以上、ポリエステル融点以下の温度範囲内で最大値( $S_{\text{max}}$ )を有するが、本発明においては、 $S_{\text{max}}$ が $500 \text{ g/mm}^2$  未満の場合、寸法安定性が優れ、コンデンサ特性をさらに高度に満足させることができる。 $S_{\text{max}}$ は、好ましくは $400 \text{ g/mm}^2$  未満、さらに好ましくは $350 \text{ g/mm}^2$  未満である。

【0029】本発明の積層フィルムの全厚みは、通常 $2.0 \mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲である。厚みが $15 \mu\text{m}$ を超える場合は、コンデンサを小型化することが困難となる傾向があり、収縮特性に関しても、フィルムの変形が元々小さいため、本発明の効果が十分に発揮されない恐れがある。厚みは好ましくは $12 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下である。一方、全厚みが $2.0 \mu\text{m}$ 未満の場合は、積層フィルムとして得られる低コスト化や耐電圧特性改良効果が十分に得られなくなることがある。また塗布層を設けた場合、フィルムが薄くなると塗布層の厚みが占める割合が相対的に大きくなるため、電気的特性の改良効果が不十分となる場合がある。フィルム全厚みの下限は、さらに好ましくは $3.0 \mu\text{m}$ である。

【0030】本発明の積層フィルムは、共押出法により得られるものであることが好ましい。一般にフィルムの積層方法として、フィルムのラミネーション、押し出しラミ、塗布等も知られているが、本発明においては最も簡便で、フィルムの電気的特性の低下がない優れた積層方法である共押出法を採用することが好ましい。もちろん共押出により得られたフィルムの表面に塗布を行う方法は好ましく採用される。共押出法を用いれば、A層とB層との間で剥離が起こる等の問題がなく、低コストで製造できる等有利な点が多い。次に、本発明のフィルムの製造法を具体的に説明する。

【0031】B層とA層を構成するポリエステル原料を、それぞれ別個の押出装置に供給し、ポリエステルの

融点以上の温度で熔融押し出し、熔融状態で積層してスリット状のダイからB層が中間層でその両面にA層となるように熔融シートとして押し出す。熔融ポリマーの積層には、フィードブロックやマルチマニホールドダイ等を用いることができる。次に、熔融シートを、回転冷却ドラム上でガラス転移温度以下の温度になるように急冷固化し、実質的に非晶状態の未配向シートを得る。この工程ではフィルムの厚み均一性向上と生産速度の上昇を主たる目的として、熔融シートと冷却ドラムとの密着を高めるため静電印加冷却法を用いることが好ましい。

【0032】得られたシートを二軸方向に延伸してフィルム化するが、その延伸および熱処理条件を適切な範囲とすることにより本発明のフィルムの特徴である収縮特性を達成させることができる。二軸延伸条件について具体的に述べると、前記未延伸シートをまず第一軸方向にその複屈折率( $\Delta n$ )が通常 $0.06$ 以上、好ましくは $0.08$ 以上となるように延伸する。延伸温度範囲は通常 $70 \sim 150^\circ\text{C}$ 、延伸倍率は通常 $2.5 \sim 6$ 倍の範囲とし、温度と倍率を適宜組み合わせることにより、所望の複屈折率となるようにする。延伸は一段階または二段階以上で行うことができる。次に第二軸方向、すなわち第一軸方向と直交する方向に一軸配向フィルムを一旦ガラス転移点以下に冷却するか、または冷却することなく例えば $80 \sim 150^\circ\text{C}$ の温度範囲に予熱して、さらにほぼ同温度の下で通常 $2.5 \sim 5$ 倍、好ましくは $3.0 \sim 4.5$ 倍に延伸を行い、二軸に配向したフィルムを得る。

【0033】なお、第一軸方向の延伸を二段階以上で行うことにより、良好な厚さ均一性を達成できるので好ましい。また、横延伸した後さらに長手方向に再延伸する方法も可能であるが、いずれにしても長手方向の総合延伸倍率を $3.5$ 倍以上とすることが好適である。かくして得られたフィルムを、通常 $1 \text{ 秒} \sim 100 \text{ 秒間}$ でかつ $180^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ の温度範囲、好ましくは $200^\circ\text{C} \sim 240^\circ\text{C}$ の温度範囲で熱処理する。この際、熱処理工程内または熱処理後に長手方向または横方向、あるいは両方向に再延伸を行ってもよい。

【0034】本発明においては、フィルムの特定期間の収縮応力特性を得るために、フィルム製造時、熱処理工程で縦方向または横方向、あるいは両方向に $2 \sim 20\%$ 、好ましくは $3 \sim 15\%$ の範囲で弛緩処理を行う方法や、フィルムをオフラインで低張力下熱弛緩処理する方法等が好ましく採用される。ただし、オフラインで熱処理する方法は、工程が増えるためコスト的に不利である点、不純物が混入しやすく耐電圧が低下することが多いこと、および $6 \mu\text{m}$ 程度以下の薄いフィルムの場合は張力を非常に低くする必要があり、安定した処理が難しい等の問題点がある。

【0035】一方、フィルム製造時の熱処理温度を高くする方法を用いても収縮率を低下できるが、かかる方法

を用いると、ポリエステルフィルムの電気的特性、特に誘電損失特性が悪化するのでコンデンサ誘電体として用いた場合好ましくない。具体的には熱処理温度が240℃を超えるとフィルム密度が高くなりすぎて、高度な電気的特性が得られなくなることがある。一方、180℃未満ではフィルムの熱収縮率が大きくなって、コンデンサ製造時に熱を受ける工程で寸法変化を起し、コンデンサの生産性を悪化させたり、耐電圧等のコンデンサ特性が低下する等の問題が生ずる。いずれにしても、本発明においてはフィルムを弛緩しつつ熱処理することにより特定の収縮応力特性を達成する方法が好ましい。

【0036】本発明の蒸着フィルムは、電気的特性を悪化させないために、フィルム密度を好ましくは1.4050g/cm<sup>3</sup>以下、さらに好ましくは1.4020g/cm<sup>3</sup>以下、特に好ましくは1.4000g/cm<sup>3</sup>以下とする。かかる特性を満足するため、上記した熱処理工程の温度を適宜選択する。フィルム密度が1.4050g/cm<sup>3</sup>を超えると、誘電損失が大きくなる傾向があり、コンデンサの特性が低下する恐れがある。

【0037】本発明において塗布層を設ける場合、その方法としては、特に、ロール延伸法により第一軸方向に延伸された一軸延伸ポリエステルフィルムに塗布液を塗布し、適当な乾燥を施し、あるいは乾燥を施さず一軸延伸フィルムを直ちに第二軸方向に延伸し、熱処理を行う方法が好ましい。本方法によるならば、延伸と同時に塗布層の乾燥が可能になると共に塗布層の厚さを延伸倍率に応じて薄くすることができ、かつ厚さの均一性が良好となり、しかもフィルムと塗布層との密着性も極めて強固とすることができる。コスト的にも有利で、コンデンサ誘電体用基材として好適なフィルムを安価に製造できる。本発明における塗布層は、ポリエステルフィルムの片面だけに設けてもよいが、両面に設けることが好ましい。また、フィルムの表裏で異なる塗布剤を塗布し、それぞれ異なる特性を付与することもできる。

【0038】なお、塗布剤のフィルムへの塗布性、接着性を改良するため、塗布前にフィルムに化学処理や放電処理を施してもよい。処理効率やコスト、処理の簡便さからコロナ放電処理を行うことが特に好ましい。また、本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムの塗布層の接着性、塗布性などを改良するために、塗布層形成後に塗布層に放電処理を施すこともできる。

【0039】本発明のフィルムをコンデンサの誘電体として使用する際は、電極を設けるためフィルムの片面または両面に金属蒸着を行う方法が好ましく用いられる。蒸着する金属として、アルミニウム、パラジウム、亜鉛、ニッケル、金、銀、銅、インジウム、錫、クロム、チタン等が挙げられるが、特に好ましい金属はアルミニ

ウムである。なお、上記の金属には金属の酸化物も含まれる。金属蒸着膜の厚さは10～2000Åの範囲が好ましい。

【0040】蒸着の方法は通常、真空蒸着法、スパッタリング法等を用いる。また、金属蒸着後に蒸着金属層の表面処理や他の樹脂による被覆処理を行ってもよい。得られた金属蒸着ポリエステルフィルムを誘電体として用いてコンデンサを作成する場合は、2枚重ね合わせて巻回（両面金属蒸着ポリエステルフィルムと本発明におけるポリエステルフィルムを含む他のフィルムとの巻回も含む）、または多数枚積層してコンデンサ素子を作り、常法に従って、例えば、熱プレス、テーピング、メタリコン、電圧処理、両端面封止、リード線取り付けなどを行う。もちろんこれらに限定されるわけではない。

【0041】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、以下の実施例によって限定されるものではない。なお、実施例中の評価方法は下記のとおりである。実施例および比較例中、「部」とあるのは「重量部」を示す。

(1) 粒子の平均粒径(μm)

島津製作所製遠心沈降式粒度分布測定装置(SA-C P3型)で測定した等価球形分布における積算体積分率50%の粒径を平均粒径とした。

【0042】(2) ポリマー熔融時の比抵抗(Ω・cm)

ポリマーを285℃で熔融し、内部に含まれる気泡を取り除いた後、ステンレス製の電極2本を挿入した。10分間保持した後、電極間に1kVの直流電圧を印可し、印可直後の電流値を読みとり、次式に従って比抵抗を算出した。

【0043】

【数3】

$$\text{比抵抗}(\Omega \cdot \text{cm}) = \frac{1000 \times S}{I \times t}$$

(上記式中、Iは電流値(A)、Sは電極の面積(cm<sup>2</sup>)、tは電極間の距離(cm)である)

【0044】(3) フィルム厚み(μm)

フィルムを約100枚、10cm×10cmの正方形に切り出し、その重量を測定する。その後枚数を数えて、フィルムの密度とフィルム合計面積と重量とからフィルム厚みを算出する。

【0045】

【数4】



$$\text{フィルム厚み}(\mu\text{m}) = \frac{\text{フィルム総重量}(\text{g}) \times 10^4}{\text{フィルム密度}(\text{g}/\text{cm}^3) \times 100(\text{cm}^2) \times \text{枚数}}$$

#### 【0046】(4) フィルムの各層の厚み

各層を形成する樹脂の溶融押出量から算出した。但し、算出に先立ち、微粒子を含有するポリエステルと、含有しないポリエステルとを同条件で共押し、得られた積層フィルムの厚み構成を測定した。すなわち、積層フィルムの小片をエポキシ樹脂にて固定形成した後、ミクロトームで切断し、フィルムの断面を透過型電子顕微鏡にて観察した。微粒子を含有する部分と、含有しない部分との厚み比を測定した。該測定の結果に基づき、共押し積層フィルムの厚み構成を得た。

#### 【0047】(5) 収縮応力特性

試料フィルムを幅5mm、長さ70mmの短冊状に切り出し、片端を微小荷重検出器に、もう片端を固定チャックにセットした。フィルムがたるまないようにチャック位置を調節し、張力が発生する直前で位置を固定し、初期張力を0gとして測定を開始した。試料フィルムの周囲の温度を5℃/分の速度で昇温し、発生する収縮応力とフィルムのごく近傍の温度との関係を曲線で描き、フィルムの初期断面あたりの収縮応力を求めた。すなわち、S150およびSmaxは、得られた曲線の150℃、およびピークでの収縮応力値として得られた。

#### (6) フィルムの密度 (g/cm<sup>3</sup>)

n-ヘプタンと四塩化炭素との混合液による密度勾配管法により測定した。尚、測定温度は25℃で行った。

#### 【0048】(7) 電気的特性評価

##### (i) 耐電圧特性

JIS C-2319に準じて測定を行った。すなわち、10kV直流耐電圧試験機を用い、23℃、50%RHの雰囲気下にて、100V/秒の昇圧速度で上昇させ、フィルムが破壊し短絡した時の電圧を読み取った。

##### 【0049】(ii) コンデンサ特性の変化

(コンデンサの製造) フィルムの長手方向にマージン部を有するストライプ状に蒸着した(蒸着部の幅8mm、マージン部の幅1mmの繰返し)ポリエステルフィルムを、左または右に幅0.5mmのマージン部を有する4.5mm幅のテープ状にスリットした。得られた、左マージンおよび右マージンの蒸着ポリエステルフィルム各1枚づつを併せて巻回し、巻回体を得た。このとき、幅方向に蒸着部分が、0.5mmづつはみ出すように2枚のフィルムをずらして巻回した。この巻回体を温度140℃、圧力50kg/cm<sup>2</sup>で5分間プレスした。プレス後の巻回体の両端面にメタリコンを溶射後リード線を付し、液状のビスフェノールA型エポキシ樹脂による含浸層、および粉末状エポキシ樹脂を加熱溶融することによる最低厚さ0.5mmの外装を形成して、静電容量0.1μFのフィルムコンデンサとした。

##### 【0050】(静電容量変化の測定) コンデンサの電極

間に60V/μmの直流電圧を印加しつつ温度60℃、湿度80%RHの雰囲気下に1000時間放置し、初期静電容量を基準値とする静電容量変化率を求めた。すなわち、500時間後の静電容量から初期静電容量を差し引いた値を、初期静電容量で除して百分率で表記した。

【0051】(誘電損失の変化) 得られたコンデンサを150℃の雰囲気下に24時間放置し、初期の誘電損失特性と放置後の誘電損失特性とを比較した。誘電損失特性は、室温から160℃の温度範囲での測定を行って評価した。すなわち、誘電損失が急激に立ち上がる温度および100℃~160℃の範囲で示す誘電損失の最大値にて、以下の基準で評価した。

【0052】ランクA: 150℃放置後もほとんど特性変化しない。

ランクB: 誘電損失が若干高くなる、或いは立ち上がり温度が低くなる。

ランクC: 誘電損失の変化が大きい、または数値のばらつきが大きくなる。

##### 【0053】(iii) 交流耐電圧

上記で得られたコンデンサの電極間に1kHzの交流電圧を印加し、絶縁破壊が起こるまでの時間tを測定した。印加電圧Vを変えて同じ測定を行い、Vとtとの関係をプロットし、t=15時間の時の印加電圧を交流耐電圧とした。かかる交流耐電圧の100℃での値と25℃での値を比較して、以下の基準で評価した。

【0054】ランクA: 100℃でも交流耐電圧の低下は小さく、良好。

ランクB: 100℃で交流耐電圧やや低下するが、実用上問題ない。

ランクC: 100℃での交流耐電圧の低下が大きく、実用上問題がある。

##### 【0055】実施例1

(フィルム原料ポリエステルの製造) ジメチルテレフタレート100部、エチレングリコール60部および酢酸カルシウム1水塩0.09部を反応器にとり、加熱昇温するとともにメタノールを留去してエステル交換反応を行い、反応開始から4時間を要して230℃まで昇温し、実質的にエステル交換反応を終了した。

【0056】次いで、平均粒径0.3μmのシリカ粒子0.6部をエチレングリコールスラリーとして添加した。スラリー添加後、さらにリン酸0.06部、三酸化アンチモン0.04部を加え、徐々に反応系を減圧とし、温度を高めて重縮合反応を4時間行い、極限粘度0.66のポリエステル(a)を得た。

【0057】同様にして、平均粒径1.2μmのシリカ粒子を0.2部含有し極限粘度0.65のポリエステル(b)、粒子を含有せず、極限粘度0.68のポリエス



テル(c)を得た。また、添加するリン酸の量を変更したこと以外はポリエステル(b)と同様にして、極限粘度0.65のポリエステル(d)を得た。ポリエステル(a)、(b)、(c)、(d)の溶融時の比抵抗はそれぞれ $2.5 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $3.5 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $6.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $8.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0058】(ポリエステルフィルムの製造) ポリエステル(a)70部とポリエステル(b)30部とを混合した原料をA層用原料とし、ポリエステル(d)をB層用原料として、常法によりそれぞれ乾燥して別個の押出機に供給し、290℃で溶融してフィードブロックにて積層し、シート状に共押し、静電印加密着法を用いて冷却ロール上で急冷して無定形シートを得た。厚み比はA層/B層/A層として10/80/10となるように設定した。得られたシートを、ロール延伸法を用いて縦方向に86℃で2.5倍延伸した後、さらに78℃で1.5倍延伸した。次いでフィルムをテンターに導いて、横方向に110℃で4.0倍延伸し、150℃で熱処理を行った。さらに別個のテンターに導き、横方向に8%弛緩しながら235℃で熱処理を行い、フィルムの全厚み9μmの積層二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。

#### 【0059】実施例2

実施例1で得られたフィルムおよびスクラップを溶融押出、チップ化し、再生原料(e)を得た。再生原料(e)50部と、ポリエステル(c)とポリエステル(d)とを合わせて50部としてを混合した原料をB層用としたこと以外は実施例1と同様にして、フィルム全厚み9μmの積層二軸配向ポリエステルフィルムを得た。

#### 【0060】実施例3

(塗布層用ポリウレタンの合成) テレフタル酸650部、イソフタル酸650部、1,4-ブタンジオール480部、ネオペンチルグリコール450部を出発原料としてポリエステルポリオールを得、これにアジピン酸320部、ジメチロールプロピオン酸270部を加え、カルボキシル基含有ポリエステルポリオールを得た。このポリエステルポリオール1880部にトリレンジイソシアネート160部を加えて芳香族ポリエステルポリウレタン溶液を得た。得られた溶液をアンモニア水溶液中に投入しながら溶剤を除去し、芳香族ポリエステルポリウレタン水分散体(A)を得た。

【0061】実施例2において、縦方向の延伸後の一軸延伸フィルムに上述の共重合ポリウレタン水分散体をフィルムの両面に塗布したこと以外は、実施例2と同様にして、全厚み9μmの積層二軸配向ポリエステルフィルムを得た。塗布層の厚みは両面とも0.05μmであった。

#### 【0062】実施例4

実施例3において塗布剤用ポリエステルポリウレタン製造で用いたトリレンジイソシアネートの代わりに4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートを用いる以外は実施例3と同様にして脂肪族ポリエステルポリウレタン水分散体(B)を得た。実施例3において製造した芳香族ポリエステルポリウレタン(A)と脂肪族ポリエステルポリウレタン(B)との重量比を50部/50部として塗布処理を施した。また、A層原料はポリエステル(a)90部とポリエステル(b)10部との混合とし、B層原料は実施例2と同じ、厚み比を5/90/5とした。製膜条件は、熱処理工程を横延伸と同じテンターで引き続き行い、232℃で熱処理を行う工程で弛緩率を10%とし、さらに200℃の熱処理を2%弛緩しながら行ったこと以外は実施例3と同様にして厚み9μmの二軸配向積層ポリエステルフィルムを得た。

#### 【0063】実施例5

実施例3において、フィルムの235℃での熱処理時に弛緩処理を行わなかったこと以外は実施例3と同様にして塗布厚み0.04μm、フィルム厚み8μmの二軸配向フィルムを得た。

#### 比較例1

実施例1における、A層用の原料を用い、製膜条件は実施例1と同様にして、フィルム厚み9μmの単層二軸配向フィルムを得た。得られたフィルムは、コンデンサ用フィルムとして特性的に劣るものではなかったが、生産時の溶融シート冷却工程での生産速度が高くなり、生産性に劣り、また、原料も安価なものを使用しないため、コスト的にも不利なものであった。

#### 【0064】比較例2

実施例1における、B層用の原料を用い、製膜条件は実施例1と同様にして、フィルム厚み9μmの単層二軸配向フィルムを得た。得られたフィルムのコンデンサ用としての特性は劣るものであった。

#### 比較例3

実施例2における、厚み比A層/B層/A層を40/20/40としたこと以外は実施例2と同様にして、厚み10μmの二軸配向積層フィルムを得た。該フィルムは、コンデンサ用フィルムとして特性的に劣るものではなかったが、生産時の溶融シート冷却工程での生産速度が高くなり、また、安価な原料の使用比率が低いため、実施例2に比べ、コスト的に不利なものであった。

#### 【0065】比較例4

実施例1において製造した、ポリエステル(a)において、リン酸の配合量を変更して、溶融時の比抵抗が $2 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ のポリエステル(f)を得た。A層原料をポリエステル(f)70部とポリエステル(b)30部とを混合した原料としたこと以外は実施例2と同様にして、厚み8μmの二軸配向ポリエステルフィルムを得た。該フィルムの、コンデンサ用としての電気的特性は劣るものであった。

## 【0066】比較例5

実施例1において、B層原料を平均粒径 $1.3\mu\text{m}$ のシリカ粒子を2.5重量%含有し、溶融時の比抵抗が $8.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ のポリエステル(g)としたこと以外は実施例1と同様にして、厚み $9\mu\text{m}$ の二軸配向積層ポリエステルフィルムを得た。該フィルムの、コンデン

サ用としての電気的特性は劣るものであった。

【0067】以上、得られた結果をまとめて、下記表1~3に示す。

## 【0068】

## 【表1】

	溶融比抵抗 $\Omega \cdot \text{cm}$		粒子含有量 (重量%)	
	A層	B層	A層	B層
実施例1	$2.8 \times 10^9$	$8.0 \times 10^8$	0.48	0.20
実施例2	$2.8 \times 10^9$	$9.0 \times 10^8$	0.48	0.19
実施例3	$2.8 \times 10^9$	$9.0 \times 10^8$	0.48	0.19
実施例4	$2.6 \times 10^9$	$9.0 \times 10^8$	0.56	0.19
実施例5	$2.8 \times 10^9$	$9.0 \times 10^8$	0.48	0.19
比較例1	$2.8 \times 10^9$ (単層)		0.48 (単層)	
比較例2	$8 \times 10^8$ (単層)		0.20 (単層)	
比較例3	$2.8 \times 10^9$	$9.0 \times 10^8$	0.48	0.19
比較例4	$3.0 \times 10^8$	$9.0 \times 10^8$	0.48	0.19
比較例5	$2.8 \times 10^9$	$8.0 \times 10^8$	0.48	2.5

## 【0069】

## 【表2】

表2 フィルム物性評価結果

	S150 $\text{g}/\text{mm}^2$	S MAX $\text{g}/\text{mm}^2$	フィルム密度 $\text{g}/\text{cm}^3$
実施例1	20	230	1.3980
実施例2	15	220	1.3950
実施例3	30	250	1.3980
実施例4	60	340	1.3920
実施例5	150	550	1.3930
比較例1	20	240	1.3985
比較例2	15	220	1.3990
比較例3	20	250	1.3955
比較例4	20	220	1.3920
比較例5	25	260	1.3940

## 【0070】

## 【表3】

表 3 電気的特性評価結果

	耐電圧特性 (kV/ $\mu$ m)	コンデンサ実用評価		
		静電容量変化 率 (%)	誘電損失変化 ランク	交流耐電圧 ランク
実施例 1	0.56	-2.0	A	A
実施例 2	0.54	-2.5	A	A
実施例 3	0.55	1.0	A	A
実施例 4	0.55	2.0	A	A
実施例 5	0.54	-0.5	A	B
比較例 1	0.53	-2.5	A	A
比較例 2	0.53	-3.0	B	B
比較例 3	0.56	-2.0	A	A
比較例 4	0.52	-3.0	B	C
比較例 5	0.46	-8.0	B	C

【0071】

【発明の効果】本発明によれば、耐電圧、熱寸法安定性に優れるフィルムを、生産性良く低コストで得ることができ、かつ該フィルムは蒸着金属層との密着性に優れる

ため、特にコンデンサの誘電体として用いたときに、高度な電気特性と耐湿熱特性を与え、コンデンサの長期信頼性向上に寄与することができ、その工業的価値は高い。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6  
H01G 4/20  
// C08J 7/00  
B29K 503:04  
B29L 7:00  
9:00

識別記号

301

FI

C08J 7/00  
H01G 4/20

301